半導体ガスセンサの高性能化

清水 康博・江頭 誠

長崎大学工学部材料工学科 ☎ 852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14

(2005 年 6 月 13 日受理)

Design of High Performance Semiconductor Gas Sensors

Yasuhiro SHIMIZU and Makoto EGASHIRA

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University
1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521

(Received June 13, 2005)

Mesoporous and large mesoporous SnO_2 powders were prepared by self-assembly of surfactants as a template and then their potentials as semiconductor gas sensor materials have been examined. Phosphoric acid treatment of as-prepared powders was found to be effective for suppressing the crystallite growth and then maintaining their ordered mesoporous and large mesoporous structure as well as large specific surface area up to elevated temperatures. Owing to their thermally stable ordered porous structure, mesoporous and large mesoporous SnO_2 sensors showed larger gas response than the sensors fabricated with conventionally prepared powder. Furthermore, simultaneous surface modification of conventional SnO_2 powder with Ru loading and subsequent coating with a mesoporous SnO_2 layer was proved to be an effective approach to improve the gas sensing properties. The improved response was considered to arise from a synergistic effect of the diffusion control by the mesoporous SnO_2 layer and the chemical sensitization by the Ru loaded.

1. はじめに

半導体ガスセンサのガス応答の大きさを支配する因子として、センサ材料である酸化物半導体粉末の粒子径¹⁾とガス拡散性制御^{2, 3)}の重要性が指摘されて以来、センサ材料粉末のナノサイズ化およびナノ構造制御に関する研究が精力的に行われてきた^{4, 5)}。一方、界面活性剤の自己集合体を鋳型に用いたテンプレートリング法で、小さな結晶子サイズと高比表面積を有するメソポーラス SiO_2 ⁶⁾が開発されて以降、同様な手法で各種の酸化物半導体のメソポーラス化が検討されてきた。その結果、代表的な半導体ガスセンサ材料である SnO_2 についても、そのメソポーラス化には成功していた^{7, 8)}。しかし、200~500℃の温度域で長期間連続して使用できるだけの熱安定性は示さず、そのままでは半導体ガスセンサ材料には適していなかった。

そこで著者らは、熱安定性を示すメソポーラスおよびラージメソポーラス SnO_2 の調製方法を検討するとともに、それらのガス検出特性を評価してきた^{9, 10)}。さらに、

通常の方法で調製した SnO_2 粉末表面へのメソポーラス SnO_2 のコーティング^{11, 12)}と貴金属担持も併用した同時表面修飾¹³⁾によりガス検出特性の改良も行ってきた。本稿では、これらの研究成果の一端を紹介する。

2. リン酸処理メソポーラス SnO_2 の熱安定性と H_2 ガス検出特性⁹⁾

スズ原料に $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を、また、界面活性剤にセチルピリジニウムクロリドを用いて調製したメソポーラス SnO_2 (m- SnO_2)、調製後の m- SnO_2 をリン酸で処理した粉末 (PA/m- SnO_2)、さらに、調製時にメシチレンを添加し、リン酸で処理した粉末 (PA/m- SnO_2 (MES)) の調製直後と空气中、600℃で5h焼成した粉末 (それぞれ、m 6- SnO_2 , PA/m 6- SnO_2 および PA/m 6- SnO_2 (MES) と表記) の低角度範囲の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。いずれの試料粉末の場合でも、調製直後には $2\theta=2^\circ$ 付近に明確な(100)回折ピークが観察され、 SnO_2 壁間隔が約 4 nm の規則性細孔構造が形成されていた。しかし、Fig. 1 (b) に示すように、m 6- SnO_2 では (100) 回折ピークは消失した。したがって、m- SnO_2 の規則性細孔構造は熱安定性に乏しいことがわかる。これに対し、

E-mail: shimizu@net.nagasaki-u.ac.jp

Fig. 1. XRD patterns of several m-SnO₂ series powders.

Fig. 2. TEM photograph of PA/m 6-SnO₂ (MES).

PA/m 6-SnO₂ や PA/m 6-SnO₂(MES) の場合には、焼成後でも明確な (100) 回折ピークが観察された (Fig. 1 (d) と Fig. 1 (f) 参照)。また、X 線回折ピークの半値幅から Scherrer の式¹⁴⁾を用いて計算した結晶子サイズ (CS) は、PA/m-SnO₂(MES) の焼成前後で 1.7 nm から 2.0 nm へとその変化量は小さかったが、m-SnO₂ の場合には 1.9 nm から 9.4 nm へと著しく増加した。したがって、リン酸処理は結晶子の成長を抑制し、規則性細孔構造の熱安定性を向上させるのに有効であることがわかった。ただし、600℃、5 h の焼成により (100) 回折ピークは $2\theta = 2.8^\circ$ 付近へシフトしたので、SnO₂ 壁間隔が約 3 nm に減少したことを示している。Fig. 2 に PA/m 6-SnO₂(MES) の TEM 写真を示すが、焼成後も直径 1.6 nm の規則性細孔構造の存在が確認された。この細孔径の値は、Fig. 3 (b) に示す細孔分布曲線で細孔容積が最も大きい細孔の直径とほぼ一致した。このような規則性細孔構造のために、PA/m 6-SnO₂(MES) は $305 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と著しく大きな比表面積を示した。なお、Fig. 3 には、m 6-SnO₂ とシュウ酸スズを空气中、600℃で 5 h 焼成して調製した

Fig. 3. Pore size distributions of several SnO₂-based powders.

Fig. 4. Response of thick film sensors to 500 ppm H₂.

SnO₂(c 6-SnO₂) の細孔径分布曲線も比較のために示している。c 6-SnO₂ は比表面積が $8.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と非常に小さく、測定した細孔径範囲で明確なピークが認められなかった。また、m 6-SnO₂ では、細孔直径 12 nm 付近にピークが観察されるものの細孔容積は小さく、また、比表面積も $40.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と小さかった。したがって、m-SnO₂ を焼成すると、結晶子の成長により、細孔径は増加し、細孔容積と比表面積は減少することがわかる。

PA/m 6-SnO₂(MES) と c 6-SnO₂ 粉末を用いて、櫛形電極付きアルミナ基板上に作製した厚膜型センサの 500 ppm H₂ に対するガス応答の作動温度依存性を Fig. 4 に示す。なお、本研究では、ガス応答の大きさは空気中でのセンサの抵抗 (R_a) を被検ガス中でのセンサの抵抗 (R_g) で割った値で定義している。また、それぞれのセンサの膜厚は、PA/m 6-SnO₂(MES) が約 85 μm で c 6-SnO₂ が 100 μm であった。Fig. 4 に示した結果から、SnO₂ 粒子内部への熱安定性メソ細孔構造の導入により、それをガスセンサ材料に用いた時の H₂ ガス応答が大幅に増加することが確認できた。

3. リン酸処理ラージメソポーラス SnO_2 の熱安定性と H_2 ガス検出特性¹⁰⁾

スズ原料として $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を、また、界面活性剤として分子量の大きな両親媒性トリブロックコポリマー (P 123, $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, EO はエチレンオキサイド, PO はプロピレンオキサイド) を用いて、m- SnO_2 と同様な方法でラージメソポーラス SnO_2 (lm- SnO_2) を調製した。P 123 の濃度が 2.1 wt % の条件で調製し、リン酸未処理の状態で空气中、600℃ で 5 h 焼成した粉末 (lm 6- SnO_2 (2.1-P123)) は、リン酸処理後に空气中、600℃ で 5 h 焼成した粉末 (PA/lm 6- SnO_2 (2.0-P123)) と比較して、結晶子サイズと細孔径は大きく、細孔容積と比表面積は低下した (Fig. 5 (a) と Fig. 5 (b) を参照)。したがって、lm- SnO_2 の場合でも、リン酸処理が結晶子の成長を抑制し、ラージメソ細孔構造の熱安定性を向上させるこ

Fig. 5. Pore size distributions of lm 6- SnO_2 and PA/lm 6- SnO_2 powders prepared under different P 123 concentrations.

Fig. 6. Response of thick film sensors to 1,000 ppm H_2 .

とが確認できた。ただし、試料調製時の P 123 の濃度と得られたラージメソ細孔構造の間には明確な相関関係は得られず、P 123 が 1.3 wt % の条件で調製した場合に比表面積と細孔径容積がもっとも大きくなった (Fig. 5 (c) 参照)。

これらのセンサ材料を用いて作製した厚膜型センサの 1,000 ppm H_2 に対するガス応答の作動温度依存性を Fig. 6 に示す。なお、これらのセンサの厚膜は、全て約 30 μm になるように制御した。Fig. 6 の結果から、リン酸未処理の lm 6- SnO_2 センサに比べて、リン酸で処理した PA/lm 6- SnO_2 系センサの方が、測定した全ての作動温度で高いガス応答を示した。したがって、 SnO_2 粒子内部への熱安定性ラージメソ細孔構造の導入によっても、それをガスセンサ材料に用いた時の H_2 ガス応答を増加できることが確認できた。ただし、センサ材料の比表面積とガス応答の大きさとの間には、明確な相関関係は得られなかった。参考までに、条件を変化させて調製した比表面積の異なる PA/m 6- SnO_2 (MES) 系厚膜センサ、lm 6- SnO_2 および PA/lm 6- SnO_2 系厚膜センサの作動温度 400℃ での 1,000 ppm H_2 に対するガス応答の大きさとセンサ材料の比表面積との関係を Fig. 7 に示す。なお、比較のために、シュウ酸スズを 900℃ で 2 h 焼成して調製した試料粉末から作製した c 9- SnO_2 センサの結果も示す。細孔径が 2 nm 前後の PA/m 6- SnO_2 (MES) センサの場合には、試料粉末の比表面積の増加とともにガス応答も大きくなっている。しかし、PA/lm 6- SnO_2 の場合には、ガス応答の大きさは比表面積に依らずほぼ一定であった。また、どちらのセンサ材料系でも、c 9- SnO_2 に比べて比表面積は著しく大きいにもかかわらず、ガス応答の増加の程度は小さかった。その理由として、m- SnO_2 および lm- SnO_2 系センサ材料では調製直後から粒子径が数 μm と大きいこととリン系化合物によるガス応答の活性点の被毒効果¹⁵⁾ の 2 つが考えられる。そこで、粒子径の

Fig. 7. Relationship between logarithmic response to 1,000 ppm H_2 at 400℃ and specific surface area of thick film SnO_2 -based sensors.

小さなメソおよびラージメソポーラス SnO₂ の調製法、さらに、リン酸に変わる熱安定性の賦与方法を現在検討中である。

4. メソポーラス SnO₂ コーティングと貴金属担持の同時表面化学修飾による H₂ ガス検出特性の改良^{11~13)}

PA/m 6-SnO₂ や PA/lm 6-SnO₂ 系センサでは、結晶子サイズが小さく比表面積が大きいので、結晶子界面の数と化学吸着酸素量が多い。そのため、例えば 300~400℃ に加熱しても、空気中でのセンサ抵抗が c 6-SnO₂ に比べて高いという難点がある。そこで、c 6-SnO₂ の粒子表面を PA/m 6-SnO₂ (MES) でコーティング、または、このコーティング層と貴金属担持の同時表面化学修飾により、H₂ ガス検出特性の改良を試みた。なお、c 6-SnO₂ 粒子表面への PA/m 6-SnO₂ (MES) のコーティングは、m-SnO₂ (MES) 粉末の原料溶液中に c 6-SnO₂ 粉末を浸漬し、ろ過、乾燥の工程を複数回繰り返した後、リン酸処理とその後の 600℃、5 h の焼成により行った。c 6-SnO₂ と PA/m 6-SnO₂ (MES) で c 6-SnO₂ 粒子表面を 1 および 2 回コーティングした試料（それぞれ、{PA/m 6-SnO₂ (MES) (1)}/c 6-SnO₂ と {PA/m 6-SnO₂ (MES) (2)}/c 6-SnO₂ と表記）の細孔分布曲線を Fig. 8 に、コーティング後の TEM 写真を Fig. 9 に示す。1 回のコーティングでは、細孔容積と比表面積の増加はわずかで、粒界に少量の PA/m 6-SnO₂ (MES) の付着が認められる程度であった。しかし、2 回のコーティングで、3 nm 付近の細孔容積と比表面積は明らかに増加し、TEM 観察の結果からも、c 6-SnO₂ 粒子表面の PA/m 6-SnO₂ (MES) コーティング量が増加していることが確認できた。

これらのセンサ材料を用いて作製した厚膜型センサの 1,000 ppm H₂ に対するガス応答の作動温度依存性を Fig.

Fig. 8. Pore size distributions of c 6-SnO₂ powders with and without surface modification by PA / m 6-SnO₂ (MES).

10 に示す。また、比較のために、c 6-SnO₂ に 0.5 wt % の Ru または Pd を担持したセンサ（それぞれ、0.5 Ru/c 6-SnO₂ と 0.5 Pd/c 6-SnO₂ と表記）の H₂ ガス応答特性も示す。なお、これらのセンサの膜厚は 30~40 μm に制御した。測定した温度範囲で、PA/m 6-SnO₂ (MES) のコーティング回数とともに H₂ ガス応答は増加した。一方、Ru や Pd の担持によっても、H₂ ガス応答が増加したが、その効果は、特に 400℃ 以下の低温域で顕著であった。したがって、PA/m 6-SnO₂ (MES) 層コーティングによる増感効果は、Ru や Pd の担持による化学的増感効果¹⁶⁾とは異なることを示している。

c 6-SnO₂ 表面への Ru の担持と PA/m 6-SnO₂ (MES)

Fig. 9. TEM photographs of {PA/m 6-SnO₂ (MES) (n)}/c 6-SnO₂ powders.

Fig. 10. Response of thick film sensors to 1,000 ppm H₂.

Fig. 11. Response of thick film sensors to 1,000 ppm H₂.

コーティングの順番を変えて調製したセンサ材料を用いて作製した厚膜型センサの 1,000 ppm H₂ に対するガス応答の作動温度依存性を Fig. 11 に示す。PA/m 6-SnO₂ (MES) コーティング後に 0.5 wt % の Ru を担持した場合 (0.5 Ru / {PA / m 6-SnO₂ (MES) (2)} / c 6-SnO₂ センサ素子参照) には、Ru 担持による増感効果は殆ど観察されなかった。しかし、c 6-SnO₂ に Ru を担持した後に PA / m 6-SnO₂ (MES) でコーティングすると ({PA / m 6-SnO₂ (MES) (2)} / {0.5 Ru / c 6-SnO₂} センサ素子参照), H₂ ガス応答が著しく増加することがわかった。なお、この {PA / m 6-SnO₂ (MES) (2)} / {0.5 Ru / c 6-SnO₂} センサは、H₂ ガスに対する応答は速いものの、他のセンサと比較して回復は遅かった。可燃性の被検ガスを除去した時のセンサ素子抵抗の回復は、被検ガスとの反応で消費された化学吸着酸素の再吸着過程を表している。それゆえ、回復が遅いことは、酸素の再吸着が遅いことを意味する。さらに、c 6-SnO₂ 粒子表面が主たる H₂ ガス感応部で、しかも PA / m 6-SnO₂ (MES) コーティング層が気相酸素ガスの c 6-SnO₂ 粒子表面への拡散を制限していることを示唆する。したがって、{PA / m 6-SnO₂ (MES) (2)} / {0.5 Ru / c 6-SnO₂} センサで最も大きな H₂ ガス応答が現れたのは、PA / m 6-SnO₂ (MES) (2) 層で気相酸素ガスの c 6-SnO₂ 粒子表面への拡散が制限され、c 6-SnO₂ 粒子表面で酸素濃度が相対的に低下した状態での Ru の化学的増感作用により、定常状態での化学吸着酸素の被覆率が著しく低下したためと考えられる。

5. ま と め

半導体ガスセンサ材料である SnO₂ 粒子内部に、熱安定性を示すメソおよびラージメソ細孔構造を導入することにより、H₂ ガス応答を大きくできた。また、特段の細孔構造を有しない通常の SnO₂ 粒子表面を、Ru 金属の担持とメソポーラス SnO₂ のコーティングで同時表面化学修飾することにより、H₂ ガス応答を大幅に向上できることもわかった。このような手法は、他の半導体ガスセンサ材料にも応用できるので、既存の化学組成のセンサ材料でも大幅なガス検出特性の向上が図れると期待される。

文 献

- 1) C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe: *Denki Kagaku (Presently, Electrochemistry)* **58**, 1143 (1990).
- 2) Y. Shimizu, Y. Nakamura and M. Egashira: *Sens. Actuators B* **13/14**, 128 (1993).
- 3) Y. Shimizu, T. Maekawa, Y. Nakamura and M. Egashira: *Sens. Actuators B* **46**, 163 (1998).
- 4) T.K.H. Starke and G.S.V. Coles: *Sens. Actuators B* **88**, 227 (2003).
- 5) C.M. Carney, S. Yoo and S.A. Akbar: *Sens. Actuators B* **108**, 29 (2005).
- 6) C.T. Kresge, M.E. Leonomicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck: *Nature* **359**, 710 (1992).
- 7) N. Ulagappan and C.N.R. Rao: *Chem. Commun.* **1996**, 1685 (1996).
- 8) K.G. Severin, T.M. Abdel-Fattah and T.J. Pinnavaia: *Chem. Commun.* **1998**, 1471 (1998).
- 9) T. Hyodo, N. Nishida, Y. Shimizu and M. Egashira: *Sens. Actuators B* **83**, 209 (2002).
- 10) Y. Shimizu, A. Jono, T. Hyodo and M. Egashira: *Sens. Actuators B* **108**, 56 (2005).
- 11) T. Hyodo, S. Abe, Y. Shimizu and M. Egashira: *Sens. Actuators B* **93**, 590 (2003).
- 12) T. Hyodo, Y. Shimizu and M. Egashira: *Electrochemistry* **71**, 387 (2003).
- 13) Y. Shimizu, K. Tsumura, T. Hyodo and M. Egashira: *IEEJ Trans. SM* **125**, 70 (2005).
- 14) B.D. Cullity: “新版カリティ X 線回折要論” 松村源太郎訳 ((株) アグネ承風社, 2004) p. 94.
- 15) W.S. Lee, S.C. Lee, S.J. Lee, D.D. Lee, J.S. Huh, H.K. Jun and J.C. Kim: *Sens. Actuators B* **108**, 148 (2005).
- 16) N. Yamazoe and N. Miura: “Chemical Sensor Technology”, ed. by S. Yamauchi, Vol. 4 (Kodansha, Tokyo, 1992) p. 19.